



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06348056 A**(43) Date of publication of application: **22.12.94**(51) Int. Cl **G03G 9/08**(21) Application number: **05136338**(22) Date of filing: **08.06.93**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor:
TANAKA MASATO
KUMAGAI YUGO
HIGASHIDA OSAMU
FUJII TETSUYA**(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC
CHARGE IMAGE AND DEVELOPER****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a toner for developing an electrostatic charge image ensuring excellent image quality and color developing property in flash fixation by using vinyl resin of a specified particle diameter contg. an IR absorber in the surface.

CONSTITUTION: A vinyl monomer is mixed with an IR absorber and polymerized or vinyl resin particles of 21 μ m average particle diameter are formed and mixed with the

IR absorber by means of a super-mixer, a hybridizer, etc., to obtain vinyl resin particles of 21 μ m average particle diameter contg. the IR absorber having excellent performance and the objective toner for flash fixation contg. the obtd. vinyl resin particles is provided. Styrene, methacrylic ester, divinylbenzene or dimethyacrylate or diacrylate of alkylene glycol is preferably used as the vinyl monomer. The objective developer is provided by combining the toner for developing an electrostatic charge image with a carrier.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 3 4 8 0 5 6

(43) 公開日 平成6年(1994)12月22日

| | | | | |
|----------------------------|------|--------|---------|------------|
| (51) Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 3 G | 9/08 | | G 0 3 G | 9/08 3 7 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-136338

(22) 出願日 平成5年(1993)6月8日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 田中 真人

新潟県新潟市五十嵐中島二丁目22番2号

(72) 発明者 熊谷 雄五

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 東田 修

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び現像剤

(57) 【要約】

【構成】 表面に、赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のビニル系樹脂粒子を保持してなる静電荷像現像用トナー及び現像剤。

【効果】 フラッシュ定着法において優れた画像品質及びカラー発色性を示し、粉体流動性も良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に、赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のビニル系樹脂粒子を保持してなる静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 赤外線吸収剤を含有するビニル系樹脂粒子が、ソープフリー重合により得られるものである請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーを含有してなる現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真、静電記録等の分野で使用される静電荷像現像用トナー及び現像剤に関する。更に詳しくは定着方式がフラッシュである装置に特に有効なトナー及び現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式は、米国特許第2,297,691号明細書、英国特許第1,165,406号明細書及び同第1,165,405号明細書に記載されているように、光導電性物質を利用した感光体上へ様な静電荷を与える帯電工程、光を照射して静電潜像を形成させる露光工程、潜像部分にトナーを付着させる現像工程、トナー像支持体に転写させる転写工程、該トナー像を熱、圧力、フラッシュ光等で像支持体に固着させる定着工程、感光体上に残存したトナーを除去する清掃工程及び感光体上の静電荷を除き初期状態に戻す除電工程からなり、これらの工程が繰り返されて幾枚もの印刷物が得られる。

【0003】ところでトナー像を像支持体に固着させる方法としては熱と圧力を併用するヒートロール定着法が一般的であるが、本方法はトナーがヒートロールに付着するいわゆるオフセット現象や定着時にトナー像が圧延して解像度等の画像品質が低下する現象、さらには電源を入れてから使用できるまでの時間が長いなどの問題がある。これに対してフラッシュによる定着は非接触定着であるためトナー像支持体の種類による定着不良や支持体走行不良のトラブルが少ないこと、定着時の画像品質低下が少ないこと、電源投入後の待ち時間がないため即時スタートが可能なことなどの特長を有する。又、近年情報処理の多様化に伴い情報の種類もこれまでのモノクロからカラー化の要求が高まってきている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでのフラッシュ定着用のトナー及び現像剤は、定着特性、画像濃度、画像背景部へのトナー付着（以下、かぶりと略記する）、解像度等の画像品質などの性能が充分とは言えなかった。とりわけ、カラートナーに関してはその傾向が著しく、充分な性能を有するものが得られていないのが実情であった。本発明は上記の問題を解決したトナー及び現像剤を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に、赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のビニル系樹脂粒子を保持してなる静電荷像現像用トナー及び現像剤に関する。まず、赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のビニル系樹脂粒子について詳述する。前記ビニル系樹脂粒子の重合体成分としては、スチレン系単量体及び／又はアクリル系単量体（アクリル酸及びメタクリル酸並びにそれらのエステル等の誘導体）を必須成分とするビニル単量体を重合して得られる重合体及び共重合体が好ましい。

【0006】ビニル単量体としては、例えば次のものを挙げるができる。スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、 p -クロルスチレン、ヒドロキシスチレン等のスチレン誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸プロポキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸エトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシエチレングリコール、メタクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシジプロピレングリコール、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシジエチレングリコール、メタクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジシクロペンテニル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、メタクリル酸 N -ビニル-2-ピロリドン、メタクリルオニトリル、メタクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド、メタクリル酸フタルイミドエチル、メタクリル酸フタルイミドプロピル、メタクリル酸モルホリノエチル、メタクリル酸モルホリノプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、ジアセトンメタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸プロポキシエチル、アクリル酸ブトキシエチル、アクリル酸メトキシジエチレングリコール、アクリル酸エトキシジエチレングリコール、アクリル酸メトキシエチレングリコール、アクリル酸ブトキシトリエチレングリコール、アクリル酸メトキシジプロピ

レングリコール、アクリル酸フェノキシエチル、アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、アクリル酸フェノキシテトラエチレングリコール、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジシクロペンテニル、アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、アクリル酸N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸グリシジル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルピリジン、アクリル酸フタルイミドエチル、アクリル酸フタルイミドプロピル、アクリル酸モルホリノエチル、アクリル酸モルホリノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、ジビニルベンゼン、グリコールとメタクリル酸またはアクリル酸との反応生成物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリスメタクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリットトリメタクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、トリアクリロキシエチルホスフェート、ビス(メタクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸またはア

クリル酸のハーフエステル化物、ビスフェノール型エポキシ樹脂とメタクリル酸またはアクリル酸のハーフエステル化物、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチルなど。

【0007】これらの単量体のうち、好ましいものとしては、1分子中に1個のビニル基を有するものでは、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル等がある。また、1分子中に2個以上のビニル基を有する単量体としては、ジビニルベンゼン、炭素原子数2~6個のアルキレングリコールのジメタクリレート及びジアクリレート等が好ましい。

【0008】前記各種単量体またはそれらの混合物は、重合法としてソープフリー重合法で重合されるのが好ましい。他の重合法として知られる懸濁重合や乳化重合では重合の際使用される分散剤や乳化剤等が重合粒子の表面に残留するため、トナーの重要な特性である帯電安定性が損なわれる問題が顕在化しやすい。ソープフリー重合に際し使用される重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジ塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジ塩酸塩などの水溶性の化合物が好ましいが、他に過酸化アセチル、過酸化デカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化p-クロロベンゾイル、過酸化2, 4-ジクロロベンゾイル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル、アセチルシクロヘキサンスルホンルペルオキシド、過酢酸tert-ブチル、過イソ酪酸tert-ブチル、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、過2-エチルヘキサン酸tert-ブチル、過安息香酸tert-ブチル等の公知の油溶性の重合開始剤をソープフリー重合に支障が無い範囲内で使用してもよい。これらはビニル単量体の総量に対して0.1~15重量%使用されるのが好ましい。

【0009】前記ビニル系樹脂粒子に含有される赤外線吸収剤とは、赤外領域に吸光度を示し赤外線を有効に吸収する性質を有するものである。アンスラキノン系、ポリメチン系、シアニン系、ジイモニウム系、アミニウム系などの赤外線吸収剤がある。例えば、IRG-750(アンスラキノン系)、IR-820(ポリメチン系)、CY-2、CY-4、CY-9(以上シアニン系)、IRG-022、IRG-023(以上ジイモニウム系)、IRG-002、IRG-003(以上アミニウム系)等が日本化薬株式会社から市販されている。係る赤外線吸収剤は上記ビニル系重合体粒子の原料となるビニル系単量体に対して0.1~10重量%の量

で使用されるのが好ましい。0.1重量%未満では赤外線効率的に吸収できず、10重量%を超えて使用しても赤外線の吸収が期待するほど増加しない。

【0010】赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が1 μ m以下のビニル系樹脂粒子は、前記赤外線吸収剤をビニル系単量体に混合して重合させるか、または一旦平均粒子径が1 μ m以下のビニル系樹脂粒子を得た後、該ビニル系樹脂粒子に赤外線吸収剤をスーパーミキサー、ハイブリタイザー等で混合付着させて得ることができるが、トナーにしたときの諸特性の安定性からは前者の方法が好ましい。

【0011】前記、赤外線吸収剤を含有するビニル系樹脂粒子は平均粒子径が1 μ m以下、好ましくは0.05～0.5 μ mである。この平均粒子径の調整により、赤外線吸収剤を有効に機能させること以外に、トナー粒子の粉体流動性、更にはトナーの像支持体への定着状態をもコントロールすることができる。すなわち、平均粒子径を前記の規定範囲内に制御することで、赤外線吸収剤を含有するビニル系樹脂粒子をトナー粒子の表面に均質に保持させられ、その結果赤外線を効率的に吸収できる高定着性のトナーが得られる。又、近年、高精細、カラー化に伴いトナーが小径化する傾向にあるが、それによってトナー粒子の粉体流動性が低下して実装時にトナーホッパー内でトナーがブリッジングしたり、供給トナーが十分な帯電性を発現しなかったりするが、これらに対しても前記ビニル系樹脂粒子は効果的に改善する。更にフラッシュ定着法は非接触方式であるため、定着後のトナー層は多孔質になり像支持体がトナーで被覆されない部分が生じる問題があったが、これに対しても前記ビニル系樹脂粒子の作用により定着トナー層を均一にして画像濃度を高めることができる。

【0012】赤外線吸収剤を含有するビニル系樹脂粒子はガラス転移温度が50℃以上にされるのが好ましい。特に60～120℃にされるのが好ましい。50℃未満では貯蔵安定性や機械的特性が不足して繰返し使用に耐えられなかったり、定着後のトナー層の多孔質化を防止するのが困難になる。120℃を超えた場合には貯蔵安定性や機械的特性は十分なものの、フラッシュ光を浴びた際の溶融粘度の低下が不十分で像支持体への定着不足が生じやすい。この調整のために、使用するビニル系単量体の種類としてスチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸メチルを基体とし、必要に応じて他の共重合可能な単量体を併用するのが好ましい。

【0013】前記ビニル系樹脂粒子は、トナー表面、即ち予め製造されたトナー母体の表面に保持される。トナー母体について以下に説明する。トナー母体の結着樹脂としては、スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂をはじめとする公知の樹脂を使用することができる。スチレン樹脂、スチレン・アクリル樹脂の原料となるビニル単量体は前記ビニル系樹脂粒子の説明で例示したものを

用することができる。その他の樹脂としては、KR-216、KR-220、KR-152、KR-271、KR-255（以上信越化学工業（株）製）、SR-2400、SR-2406、SH-840（以上東レシリコン（株）製）等のシリコン樹脂、1-ソレックス（CdFケミック社製）のノルボルネン系重合体、C-200A、C-250A（以上三菱化成（株）製）、ユーピロンP-1000（三菱瓦斯化学（株）製）等のポリエステルカーボネート、リグノールR-70、R-120、R-140、P-2（以上リグナイト（株）製）等のキシレン樹脂、エビコート1004、1007、1009、1010、YL-903、906、エビコート604（以上シエル社製）、エボミックR304、R307、R309（以上三井石油化学工業（株）製）等のエポキシ樹脂、ニッポールBR-1220、1032、1441、ニッポールIR2200、ニッポールNBR、2057S、2007J（以上日本ゼオン（株）製）等のジエン系樹脂、PC・RESIN2H、3H、8H、11A（以上日立化成工業（株）製）、ATR2005、2009、2010、HTR-1、HTR-2（以上花王（株）製）、FC017、034、035、036（以上三菱レーヨン（株）製）等の市販のポリエステル樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマロン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、アミノ樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリルエステル共重合体などがあげられる。該結着樹脂は、トナー母体中に60～94.5重量%配合されるのが好ましい。この量が60重量%未満では、トナー像支持体へのトナー結着力が弱く、トナー像支持体を折り曲げたり、こすったりした際、トナー像の欠落が起こり、印字障害となりやすい。一方、結着樹脂が94.5重量%を越えた場合は、トナー像の隠蔽力不足による貧印字品質になる傾向にある。

【0014】本発明のトナー母体には、金属錯体アゾ染料、金属錯体オキシカルボン酸、四級アンモニウム、ニグロシン染料等の公知の帯電制御剤を、好ましくはトナー母体中に0.05～5重量%の量で含有させることができる。

【0015】本発明のトナー母体には着色剤が含有される。着色剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、黒鉛、鉄黒等の黒色着色剤があるが、特にカラートナーの場合には黄鉛、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、チタン黄、クロムエロー、ナフトールエロー、ハンザエロー、ピグメントエロー、ベンジジンエロー、パーマネントエロー、キノリンエローレーキ、アンスラビリミジンエロー等の黄色着色剤、パーマネントオレンジ、モリブデンオレンジ、バルカンファーストオレンジ、ベンジンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジ等の橙色着色剤、酸化鉄、アンバー、パーマネントブラウン等の褐色

着色剤、ベンガラ、ローズベンガラ、アンチモン末、パーマネントレッド、ファイヤーレッド、ブリリアントカーミン、ライトファストレッドトナー、パーマネントカーミン、ピラゾロンレッド、ボルドー、ヘリオボルドー、ローダミンレーキ、デュボンオイルレッド、チオインジゴレッド、チオインジゴマルーン、ウォッチングレッドストロンチウム等の赤色着色剤、コバルト紫、ファーストバイオレット、ジオキサジンバイオレット、メチルバイオレットレーキ等の紫色着色剤、メチレンブルー、アニリンブルー、コバルトブルー、セルリアンブルー、カルコオイルブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ウルトラマリンブルー、インダンスレンブルー、インジゴ等の青色着色剤、クロムグリーン、コバルトグリーン、ピグメントグリーンB、グリーンゴールド、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレート、ポリクロムクロム銅フタロシアニン等の緑色着色剤などの顔料又は染料が使用される。これらはトナー母体中に3~10重量%使用されるのが好ましい。

【0016】トナー母体にはさらにポリオレフィンを含むさせることができる。ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のオレフィン単量体の重合体またはこれらのオレフィン単量体とアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等との共重合体が挙げられるが、特にポリプロピレンが好ましい。これらはトナー母体中に0.5~10重量%、特に1~5重量%配合されるのが好ましい。0.5重量%未満では定着特性に劣る傾向がある。また10重量%を超えた場合にはトナーの流動性が劣るため、現像剤流動不良により画像品質が低下したり、トナー及び現像剤の収容容器内で材料が滞留を起こす等の問題が発生しやすい。

【0017】トナー母体にはさらに必要に応じてその他の化合物が含有させられる。その他の化合物としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸プロピル等の脂肪酸の低級アルコールエステル、カスタ・ワックス（伊藤製油（株）製）、ダイヤモンドワックス（新日本理化学（株）製）等の脂肪酸の多価アルコールエステル、パームアセチ（日本油脂（株）製）、ヘキストワックスE、ヘキストワックスOP（ヘキストアクチエンゲゼルシャフト社製）、カルナウバワックス等の脂肪酸の高級アルコールエステル、ビスアマイドブラストフロー（日東化学工業（株）製）、アマイド6L、7S及び6H（川研ファインケミカル（株）製）、ヘキストワックスC

（ヘキスト・アクチエンゲルシャフト社製）等のアルキレンビス脂肪酸アミド化合物、ニッポールNBR、2057S、2007J、BR1220等の重量平均分子量が5万以上のジエン系樹脂、ヒドロキシル基含有ビニル

系樹脂、カルボキシル基含有ビニル系樹脂等があげられる。これらの化合物は、トナーの帯電性や定着性を微調整したり、感光体やトナーの寿命を改善したりする役目をなし、トナー母体中に10重量%以下の量で加えることができる。

【0018】トナー母体は、以上の材料を使用し公知のトナーの製造方法で製造することができる。トナー母体の平均粒径は好ましくは2~20 μ m、特に好ましくは4~10 μ mである。トナー母体と赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が1 μ m以下のビニル系樹脂粒子の混合比は、前者/後者で99.9/0.1~90/10（重量比）にされる。特に好ましくは99.5/0.5~95/5である。この範囲外ではフラッシュ光からの赤外線効果的に吸収することができなかつたり、像支持体へのトナー像の定着が不足したり、トナーの粉体流動性が改善されなかつたり、定着トナー像の層が多孔質になったりする。

【0019】トナー母体の表面に赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が1 μ m以下のビニル系樹脂粒子を保持させて本発明のトナーを得るための方法として、例えば次の方法が適用できる。

(1) 所定容器にイオン交換水及び赤外線吸収剤を混合したビニル系単量体を投入し、ホモミキサで約1000rpm攪拌した後、水溶性重合開始剤を溶かした水溶液を添加して60~70℃で数時間反応させる。脱水乾燥して赤外線吸収剤を含有する平均粒子径が1 μ m以下のビニル系樹脂粒子を得る。結着樹脂、着色剤並びに必要なに応じて加えられる帯電制御剤、ポリオレフィン及び他の化合物を、ヘンシェルミキサーで乾式混合した後、ニーダーで熔融状態でのマイクロ混合を行い、次いで冷却した混練物をピンミル、ジェットミルで微粉砕し、好ましくは平均粒径2~20 μ m、特に好ましくは4~10 μ mのトナー母体を得る。次いで、トナー母体にビニル系樹脂粒子を添加してヘンシェルミキサー、ハイブリタイザーなどの混合機で乾式混合し固定化处理する。

(2) 所定容器にイオン交換水及び赤外線吸収剤を混合したビニル系単量体を投入し、ホモミキサで約1000rpm攪拌した後、水溶性重合開始剤を溶かした水溶液を添加して60~70℃で数時間反応させ、赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子溶液を得る。一方、ビニル系単量体、着色剤、重合開始剤及び必要に応じて使用されるその他の添加剤を分散剤含有水溶液中に分散させた後、70~90℃で数時間反応させ、濾過水洗してトナー母体を得る。このトナー母体を先の赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子溶液に添加して更に70℃で数時間反応させる。トナー母体の表面には赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子が固定化される。

(3) 結着樹脂、着色剤並びに必要なに応じて加えられる帯電制御剤、ポリオレフィン及び他の化合物を、ヘンシェルミキサーで乾式混合した後、ニーダーで熔融状態で

のマイクロ混合を行い、次いで冷却した混練物をピンミル、ジェットミルで微粉碎し、好ましくは平均粒径 $2\sim 20\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4\sim 10\mu\text{m}$ のトナー母体を得る。所定容器にイオン交換水及び赤外線吸収剤を混合したビニル系単量体を仕込み、ホモミキサで約 10000rpm 撹拌した後、水溶性重合開始剤を溶かした水溶液を添加して $60\sim 70^\circ\text{C}$ で数時間反応させた系に、前記トナー母体を投入して更に数時間撹拌を続ける。トナー母体の表面には赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子が固定化される。

【0020】以上のようにして得られる静電荷像現像用トナーは、キャリアと組み合わせて本発明の現像剤とされる。係るキャリアは、形状としては真球状、疑球状、扁平上、スポンジ状のものが、材質としては酸化鉄粉や鉄、銅、亜鉛、鉛、マグネシウム、リチウム、マンガ、ン、コバルト、ニッケル、バリウム等のフェライトキャリアなどが使用できる。トナーの混合比はトナーとキャリアの総量に対して通常 $1\sim 10$ 重量%、好ましくは $1\sim 6$ 重量%にされる。 1 重量%未満では印刷物の濃度が

薄かったり、キャリアが感光体に付着する、いわゆるキャリアスチックが発生しやすい。一方、 10 重量%を超えるとトナーの飛散が目立ち印刷物の品質や作業環境を汚染するようになる。

【0021】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部は重量部である。

(1) 赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子の製造

- 10 イオン交換水 1000g と表1に示すビニル系単量体及び赤外線吸収剤を反応容器に仕込み、ホモミキサーで 10000rpm 、所定時間撹拌した後、過硫酸カリウム 4.5g を加えて、 70°C で3時間反応を行った（以下、この試料をVRa系樹脂とする）。また、反応を 70°C で10時間反応を行った試料も用意した（以下、この試料をVRb系樹脂とする）。

【0022】

【表1】

表 1 (表中の数値は重量部)

| 項 目 | 配 合 | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | VRa-1 | VRa-2 | VRa-3 | VRb-1 | VRb-2 |
| スチレン | 50 | | 50 | 54 | 25 |
| メタクリル酸メチル | | 55 | | | 30 |
| メタクリル酸ブチル | | | 5 | | |
| ジビニルベンゼン | | | | 1 | |
| トリメリット酸テトラメタクリレート | | | | | 0.5 |
| IRG-750 | 5 | | | | 3 |
| IRG-002 | | 7 | | | |
| IRG-022 | | | 9 | | |
| IR-820 | | | | 4 | |
| CY-2 | | | | | 2 |

VRa-1: 平均粒子径 0.5 μ m、ガラス転移温度 90℃
 VRa-2: 平均粒子径 0.4 μ m、ガラス転移温度 95℃
 VRa-3: 平均粒子径 0.2 μ m、ガラス転移温度 70℃
 VRb-1: 平均粒子径 0.4 μ m、ガラス転移温度 100℃
 VRb-2: 平均粒子径 0.4 μ m、ガラス転移温度 110℃

【0023】(2) 結着樹脂の製造

アパタイト10重量部をマイクロ分散した水分散媒体3,000重量部を収容した87~92℃の反応容器に窒素気流下、スチレン530部、アクリル酸ブチル120部、ベンゾイルパーオキサイド30部の単量体と重合開始剤を仕込み、約4時間保持した。その後一旦温度を40℃まで冷却した後、スチレン270部、メタクリル酸ブチル20部、アクリル酸ブチル50部、マレイン酸ジ

ブチル10部、ジビニルベンゼン1部の単量体と重合開始剤を仕込み、87~92℃で約4時間保持し、更に96℃以上で10時間保持した。冷却後、塩酸水溶液で洗浄し、濾過熱風乾燥して共重合体を得た。共重合体の特性は、ガラス転移温度67℃(注1)、重量平均分子量/数平均分子量(注2)の比が46であった。

注1: ディファレンシャル・スキャニング・カロリメーター法、以下の実施例でも同様。

注2：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法、標準ポリスチレン検量線を作成し換算、以下の実施例でも同様。

【0024】(3) トナーの製造方法

まず、後述する各実施例で用いたトナーの製造方法を以下に示しておく。

(i) トナーの製造-1

赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子を除くトナー母体材料を一括してヘンシェルミキサーで予備混合した後、二軸ニーダーで熔融混練し、次いで冷却した混練物をピンミル及びジェットミルで粉碎して平均粒径5～10 μ mのトナー母体を得る。そのトナー母体100重量部に対して赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子を添加し、スーパーミキサーで混合して最終トナーを得る。

(ii) トナーの製造-2

所定量の重合性単量体、重合開始剤及び着色剤を容器に収容して80～90℃で所定時間保温し、次いでそれに部分ケン化ポリビニルアルコール水溶液（電気化学工業製デンカポパールW-24 0.3部）及び重合開始剤を加えて高速剪断分散機で分散させる。80～90℃で*20

$$\text{定着強度 (\%)} = \text{テープ剥離後の画像濃度} \div \text{テープ剥離前の画像濃度} \times 100$$

(b) 定着画像の状態観察

キセノンフラッシュランプで定着したトナー画像の状態については下記の基準で評価した。

○：トナー画像に気孔が認められず、紙がトナー層で覆われている

△：トナー画像に気孔が認められるが、紙の大半(60%以上)がトナー層で覆われている

×：トナー画像に気孔が認められ、トナー層で覆われていない部分が多。

(c) 画像濃度、かぶり及び解像度

画像濃度とかぶりはマクベス反射濃度計RD514型

(A division kollmorgen Corp. 製)を用いて測定し、解像度については画像を10倍に拡大して1インチ当たり何本まで解像しているか目視で判定した。

【0026】実施例-1

(2) で得られた結着樹脂91重量%、ライオネルブルー (Lionol Blue) FG7350 (東洋インキ製造株式会社製) 6重量%、ポリプロピレン (三洋化成株式会社製ビスコール550P) 3重量%を、トナーの製造-1の方法にのっとりトナー母体を製造した後、VRb-1粒子をトナー母体100部に対して10部を配合し、スーパーミキサーで固定化処理した。1.5 J/cm²のエネルギーで紙にフラッシュ定着したところ、定着強度は95%、定着画像の状態は○、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透過したところあざやかな青色が発色した。更に1万枚連続印刷してもトナーの供給不良や帯電不良などのトラブルは発生しなかった。

*所定時間反応させた後、水洗乾燥して平均粒径4～10 μ mのトナー母体を得る。得られたトナー母体をVRaの赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子の溶液に加え、80℃で10時間保温してトナー母体表面に赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子を保持するトナーを得る。

(iii) トナーの製造-3

トナーの製造-1で得られたトナー母体を、VRaの赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子の溶液に加え、80℃で10時間保温してトナー母体表面に赤外線吸収剤含有ビニル系樹脂粒子を保持するトナーを得る。

【0025】(4) 評価

得られたトナーの評価方法を示す。

(a) 定着特性評価方法

トナー3重量%とカーボンブラック含有メタクリル酸メチル樹脂コートフェライトキャリア97重量%からなる現像剤を複写機(リコーFT-7570、リコー(株)製)に入れ、未定着画像を作製した後、キセノンフラッシュランプを用いて紙に定着させた。定着強度は次式で算出した。

【数1】

【0027】実施例-2

トナーの製造-2の方法にのっとり、まずスチレン80部、ベンゾイルパーオキサイド3部、パーマネントエロー (Permanent Yellow) GRX-01 (Hoechst製) 6部を80℃で1時間保温し、次いでアクリル酸ブチル20部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え部分ケン化ポリビニルアルコール水溶液200部中で高速剪断分散機で10000rpm、20分間分散させた。80℃で4時間、90℃で4時間反応させた後、水洗乾燥させて4～10 μ mのトナー母体を得た。このものを100部とり、VRa-1分散液中に投入して80℃で10時間保温した。濾過乾燥して得たトナーを1.5 J/cm²のエネルギーで紙にフラッシュ定着したところ、定着強度は90%、定着画像の状態は○、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透過したところあざやかな黄色が発色した。更に1万枚連続印刷してもトナーの供給不良や帯電不良などのトラブルは発生しなかった。

【0028】実施例-3

実施例-1で得たトナー母体400部をVRa-2分散液中に投入して80℃で10時間保温した。濾過乾燥して得たトナーを1.5 J/cm²のエネルギーで紙にフラッシュ定着したところ、定着強度は96%、定着画像の状態は○、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られた。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透過したところあざやかな青色が発色した。更に1万枚連続印刷してもトナーの供給不良や帯電不良など

のトラブルは発生しなかった。

【0029】実施例-4

スチレン530部、アクリル酸ブチル120部、ベンゾ
イルパーオキサイド30部、Host. Pink EB
Tone. VP2031 60部を仕込み、80℃で
1時間保温し、その後、アソビスバレンイトリル3部、
部分ケン化ホビニールアルコール水溶液3000部を加え
高速剪断分散機で10000rpm、60分分散させた
後、87~92℃約4時間保持した。その後一旦温度を
40℃まで冷却した後、スチレン270部、メタクリル
酸ブチル20部、アクリル酸ブチル50部、マレイン酸
ジブチル10部、ジビニールベンゼン1部の単量体と重合
開始剤、Host. Pink EB Tone. VP2
031 10部を仕込み、高速剪断分散機で10000r
pm、60分間分散させた後、仕込み、87~92℃で約
4時間保持し、更に96℃以上で10時間保持した。冷
却後、塩酸水溶液で洗浄し、濾過熱風乾燥して4~10
μmのトナー母体を得た。このものを500部とりVR
a-3分散液中に投入して80℃で10時間保温した。
濾過乾燥して得たトナーを1.5J/cm²のエネルギーで
紙にフラッシュ定着したところ、定着強度は97%、定
着画像の状態は○、画像濃度、かぶり及び解像度はそれ
ぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られ
た。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッ
ドプロジェクタで透過したところあざやかなピンク色が
発色した。更に1万枚連続印刷してもトナーの供給不良
や帯電不良などのトラブルは発生しなかった。

【0030】実施例-5

実施例-1のVRb-1をVRb-2に変えた以外はま
ったく同様にして評価した結果、定着強度は94%、定
着画像の状態は○、画像濃度、かぶり及び解像度はそれ
ぞれ1.3、0.08、6.3と良好な結果が得られ
た。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッ
ドプロジェクタで透過したところあざやかな青色が発色
した。更に1万枚連続印刷してもトナーの供給不良や帯
電不良などのトラブルは発生しなかった。

【0031】比較例-1

実施例-1からVRb-1を除いて評価したところ、定*

* 着強度は40%、定着画像の状態は×、画像濃度、かぶ
り及び解像度はそれぞれ0.3、0.1、2.0であつ
た。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッ
ドプロジェクタで透過したところわずかに青色が認めら
れる程度であつた。更に100枚連続印刷したところト
ナーの供給不良や、帯電不良によるトナー飛散のトラブ
ルが発生した。

【0032】比較例-2

VRa-1の製造条件を、ホモミキサーで1000rp
m、10分に変えた粒子径が1.5μm以上のビニル系
樹脂を用いて、実施例-1と同じ要領で評価した結果、
定着強度は50%、定着画像の状態は△、画像濃度、か
ぶり及び解像度はそれぞれ0.8、0.1、4.0であ
つた。又、マイラーシートに定着したものをオーバーヘッ
ドプロジェクタで透過したところわずかに青色が認め
られる程度であつた。更に100枚連続印刷したところ
トナーの供給不良や、帯電不良によるトナー飛散のトラ
ブルが発生した。

【0033】比較例-3

(2)の結着樹脂91重量%、ライオネル ブルー (Li
onol Blue) FG7350 (東洋インキ製造株式会社製)
6重量%、ポリプロピレン (三洋化成製ビスコール55
0P) 3重量%、赤外線吸収剤IRG-750 1重量
%を一括してヘンシエルミキサーで予備混合した後、二
軸ニーダで熔融混練した。次いで冷却した混練物をピン
ミル及びジェットミルで粉碎してトナーを製造した。同
じ要領で評価した結果、定着強度は50%、定着画像の
状態は△、画像濃度、かぶり及び解像度はそれぞれ0.
8、0.1、4.0であつた。又、マイラーシートに定
着したものをオーバーヘッドプロジェクタで透過したと
ころわずかに青色が認められる程度であつた。更に10
0枚連続印刷したところトナーの供給不良や、帯電不良
によるトナー飛散のトラブルが発生した。

【0034】

【発明の効果】以上の結果から明らかなように、本発明
の静電荷像現像用トナー及び現像剤はフラッシュ定着法
において優れた画像品質及びカラー発色性を示す。その
上、小粒子径トナーにおける粉体流動性の問題も無い。

フロントページの続き

(72) 発明者 藤井 徹也

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内